

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
Ökoloogia ja Maateaduste instituut
Geoloogia osakond

Morten Jõgi

**GEOPOLÜMEERIDE VALMISTAMISE
VÕIMALIKKUS EESTI SOOJUSELEKTRIJAAMADE
PÕLEVKIVITUHAST**

Bakalaureusetöö keskkonnatehnoloogias

Juhendajad: Martin Liira

Päärn Paiste

Kaitsmisele lubatud

Juhendaja

allkiri, kuupäev

Tartu 2013

Sisukord

1. Sissejuhatus.....	2
2. Põlevkivi ja põlevkivitootmise jäätmed.....	4
3. Geopolümeerid	5
3.1 Geopolümeeride tootmine	5
3.2 C-S-H geel	6
3.3 Tuhk geopolümeeride toorainena	7
4. Materjalid ja meetodika.....	8
4.1 Katsekehade valmistamine	8
4.2 Survetugevus	10
4.3 Keemiline ja mineraalne koostis	10
4.4 Skaneerivelektronmikroskoopia.....	11
5. Tulemused.....	12
5.1 Visuaalsed muutused ja mikromorfoloogia	12
5.2 Keemiline koostis	14
5.3 Mineraloogia	15
5.4 Survetugevus	25
6. Arutelu.....	29
7. Kokkuvõte ja järeldused	32
Tänuavaldused	34
Kasutatud kirjandus.....	35
Summary	37
Lisa.....	39

1. Sissejuhatus

Tava- ehk portlandtsemendi (PT) tootmine on ressursi- ja energiamahukas protsess, millega kaasneb märkimisväärne CO₂ emissioon. PT tootmiseks kasutatava lubjakivi dekarboniseerimise tulemusena vabaneb atmosfääri ühe tonni tsemendi valmistamisel umbes tonn CO₂ (Li et al., 2012; Guo et al., 2009). Kasvuhoonegaaside emissiooni vähendamiseks on siiani üritatud tsementi osaliselt asendada muude alumosilikaatsete tsementeeruvate materjalidega. Viimastel kümnenditel on järjest enam pööratud tähelepanu uut tüüpi materjalide rühmale, mida nimetatakse geopolümeerideks, millest valmistatud mördil ja betoonil on portlandtsemendiga sarnaseid omadusi.

Sõltuvalt tooraine valikust ja töötlemise tingimustest võib geopolümeeridel olla mitmesuguseid omadusi ja tunnuseid, mis annavad neile laia kasutusvõimaluse paljudes valdkondades. Sellisteks omadusteks on kõrge survetugevus, hea vastupidavus hapetele, tulekindlus, väike soojusjuhtivus, vähene kokkutõmbumine ja kiire või aeglane kivistumine (Guo et al., 2009). Geopolümeeride valmistamiseks on siiani kasutatud erinevaid alumosilikaatseid materjale nagu kaoliniitsavisid ja teisi kõrge Al-Si sisaldusega looduslikke ning tehistoormeid.

Potentsiaalseks geopolümeeride toormeks on ka tahkete kütuste (kivisöe, põlevkivi) põletamisel tekkivad tuhad. Energeetikatööstuse tuhade taaskasutus geopolümeeride toorainena on seda säästlikum, et nendest geopolümeere tootes on võimalik traditsioonilise PT tootmisega võrreldes CO₂ emissioone kuni 80% vähendada, kusjuures tootmise energiatarve on kuni 60 % väiksem (Li et al., 2012).

Põlevkivi töötlemisel tekib praeguse tootmistempo juures Eestis umbes 5 – 7 miljonit tonni tuhka ja miljon tonni poolkoksi aastas, millest taaskasutatakse ainult väga väikest osa (Ots, 2004; Mõtlep, 2010). Tekkivad jäätmed ladestatakse tuhaväljadele, milledest suurimad on Ida-Virumaal Balti ja Eesti soojuselektrijaamade lähedal. Vähem kui 5% tuha kogumassist leiab täna kasutust portlandtsemendis ja varasemalt ka happeliste muldade lupjamisel (Mõtlep, 2010).

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärk on hinnata Eesti soojuselektrijaamades tekkivate põlevkivituhkade sobivust anorgaaniliste polümeeride valmistamiseks ning samuti eksperimentaalselt selgitada võimalike polümeriseerumisreaktsioonide toimumist leelisaktiveeritud põlevkivituhas.

2. Põlevkivi ja põlevkivitootmise jäätmed

Põlevkivi on kerogeeni sisaldav peenkihiline pruuni värvi sette kivim. Kerogeeniga on seotud põlevkivi kui põleva maavara omadused ja kvaliteet. Eesti põlevkivi on kukersiit - Ordoviitsiumi madalmeres kuhjunud savikivim mille koostisest umbes poole moodustab fossiliseerunud orgaaniline aine. Orgaanilise aine moodustavad kukersiidi settimise ajal meres elutsenud organismide (arvatavasti koloonialiste tsüanobakterite) jäänused. Mineraalosa moodustavad savimineraalid ja lubiaines, mis koosneb põhiliselt mereliste organismide lubikodadest (Ots, 2004).

Eesti põlevkivi tuhasus on 45 – 50% ja seetõttu moodustub põlevkivi termilisel töötlemisel suurtes kogustes jäätmeid – põlevkivituhka ja poolkoksi. Põlevkivi põletamise tehnoloogiaid Eestis on kaks: tolmpõletamine ja tsirkuleeriva keevkihi tehnoloogia. Põlevkivituha keemiline koostis varieerub vastavalt tuha väljutamiskohale ja sõltub ka kasutatud põletustehnoloogiast. Tekkiv põlevkivituhk eemaldatakse järjestikuliste filtersüsteemidega, milles kogunevatel tuhafraktsioonidel on erinevad keemilised ja füüsikalised omadused. Kõige peenem osa tuhast (n-ö lendtuhk) saadakse kätte elektrifiltrite abil ja kõige jämedam eemaldatakse kolletest.

Põlevkivituha kasutamiseks on välja pakutud erinevaid variante, näiteks vanade kaevanduskäikude täitmine ning teede asfaltkatte alumiste kihtide või turbapinnaste tugevdamine. Lendtuhka kasutatakse tsemenditootmisel, kuid vähesel määral, sest tsemenditootmise normatiividele (vaba CaO, MgO sisaldus jne) vastab ainult väga väike osa tuhafraktsioonidest. Koldetuhale ja tuhaplatoodete setetele ei ole Eestis veel kasutusala leitud (Ots, 2004).

Põlevkivitööstuse jäägid ladustatakse vesitranspordil tuhaplatoodetele, mis on suureks keskkonnariskiks. Eelkõige on keskkonnale ohtlik tuhaplatoodelt põhjavette ning ümbritsevasse keskkonda infiltreeruv kõrge leelisusega ($\sim \text{pH} > 12$) vesi. (Arro, et al., 2003; Mõtlep et al., 2010)

3. Geopolümeerid

Geopolümeeri mõiste võttis umbes 1980. aastate paiku esmakordselt kasutusele keemik Joseph Davidovits (Duxson et al., 2006). Geopolümeerid on anorgaanilised polümeerid, mis on harilikult sünteesitud leeliselise lahuse ja alumosilikaatse aine/materjali reaktsioonil. Leeliselises keskkonnas moodustub alumosilikaatidest amorfse 3-dimensionaalse struktuuriga kivistunud materjal. Erinevalt alumosilikaatsest klaasist (nt aknaklaas) toimub polümeriseerumine madalatel temperatuuridel ning protsessi käigus moodustub aines lisatugevust tagav sisemine karkass. Geopolümeerseid materjale on oma omaduste tõttu kutsutud ka madalatemperatuurilisteks alumosilikaatseteks klaasideks, leelisaktiveeritud tsementideks, geotsementideks, leelisseotud keraamikaks, anorgaanilisteks polümeerseteks betoonideks ja hüdrokeraamikaks. Kuigi nomenklatuur varieerub, kirjeldavad kõik need mõisted materjale, mis on sünteesitud kasutades sarnaseid keemilisi protsesse (Duxson et al., 2006).

3.1 Geopolümeeride tootmine

Geopolümeeride tootmisel on reagentideks leelismetallide hüdroksiidid ja/või silikaadi lahused (protsessi keemilised aktivaatorid) ja tahked alumosilikaadi allikad. Viimane peab sisaldama kindlas proportsioonis räni (Si) ja alumiiniumi (Al) ioone, mis on eelistatult amorfsetes faasides. Kõige levinum aktivaator on segu veest, naatriumhüdroksiidist ja naatriumsilikaadist, kuid saab kasutada ka teisi leeliste segusid (Davidovits, 2011). Varasemad uuringud on näidanud, et leeliseline keskkond suurendab alumosilikaadi allikast väljalahustuva räni ja alumiiniumi ionide hulka ja toormaterjali reaktiivsust geopolümeeride tootmisel (Li et al., 2012). Lahus peab olema kontsentreeritud, vastasel korral on lõpp-produktiks pigem kristalliline tseoliit kui geopolümeer. Tahke alumosilikaadi allikana võib kasutada lendtuhka, rauatootmise räbu, kaoliniiti või põhimõtteliselt igasugust tüüpi amorfset alumosilikaatset materjali (Davidovits, 2011).

Sarnaselt (standardse) orgaanilise polümerisatsiooniga sisaldab geopolümerisatsiooni protsess monomeeride moodustumist lahuses ning seejärel termilisel töötlemisel nende tahkeks polümeeriks muutumist. Geopolümerisatsioon koosneb eraldatud, kuid omavahel seotud etappidest: algse segunemisel lahustuvad leeliselises lahuses tooraine amorfsetest

faasidest räni ja alumiiniumi ioonid. Nii moodustunud kolloidlahuses toimub räni ja alumiiniumi hüdroksiidide molekulide kondenseerumine ja hapnikuliste sidemete teke. Viimased seovad räni ning alumiiniumi hüdroksiidmolekule vabade veemolekulidega. Kondensatsiooni tulemusel moodustunud hapnikside seob kõrvuti olevad räni või alumiiniumi ioonid tetraeedrilistesse konfiguratsioonidesse. Kuna Al(III) ja Si(IV) valentsid on erinevad siis vajavad Al-ga asendunud tetraeedrilised võrgustikud laengute tasakaalustamiseks assotsieerunud leelismetalliioone (Duxson et al., 2006). Lisaks alumosilikaatsele matriksile on sarnasel mehhanismil võimalik ka kaltsium-silikaatse matriksi teke.

3.2 C-S-H geel

Kaltsium-silikaatse materjali nagu ka tsementbetooni geopolümeeriseerumisel on tähtis kaltsium-silikaat-hüdraat ehk C-S-H geeli teke. C-S-H geeli teke nii tsemendiklinkri mineraalide hüdratiseerumisel kui ka geopolümerisatsiooni käigus kontrollib tekkiva materjali tugevust ning eksisteerib positiivne korrelatsioon C-S-H geeli mahu ja survetugevuse vahel (Davidovits, 2011). C-S-H geel moodustub läbi nn. putsolaanse reaktsiooni, kus kõrge pH väärtusel muutub tsemendis, (lend)tuhas või ka nt looduslikes vulkaanilistes tuhkaades leiduv räni ioon lahustuvaks ja reageerib poorilahuses kaltsiumiga. C-S-H geeli teket on võimalik esile kutsuda ka leelisaktivatsiooni reaktsiooniga, kus lahuse pH-d tõstetakse OH⁻ ionide lisamisega. Leelise (NaOH) OH⁻ ioonid ründavad klaasistunud struktuurides räni ionide võrgustike sidemeid ning vabanev räni reageerib lendtuhas oleva Ca-ga moodustades C-S-H faasi. Selle tekkimiseks on kõige optimaalseim algmaterjalide Ca/Si suhe ~1,65 (Bumrongjaroen et al., 2009)

Kui lendtuhas on piisavalt kõrge alumiiniumi sisaldus, on võimalik ka kolmas reaktsioon, mille tagajärjel moodustub kaltsium-alumiinium-silikaat-hüdraat ehk C-A-S-H geel, kus Al reageerib osakese silikaatse osaga ja tsemendi hüdratatsiooni kaltsiumi ülejäägiga. C-S-H ja C-A-S-H geeli moodustumine on omavahel konkureerivad, sest kasutavad sama silikaatset ja lahustunud kaltsiumi komponenti. Kuna C-A-S-H geel ei tööta sideainena, siis paljudes rakendustes ei pruugi see olla soovitud produkt ja seega peab materjalides eelnevalt Al sisaldust analüüsima (Bumrongjaroen et al., 2009).

3.3 Tuhk geopolümeeride toorainena

Põlevkivi kasutamine energiatootmiseks on maailmas vähe levinud ning samuti on võrdlemisi uus protsess geopolümeeride tootmine. Rohkem on uuritud geopolümeeride lähteainena kivilisõe klass F (kõrge Si ja Al sisaldus) lendtuha kasutamist. Viimastel aastakümnetel on pruunsõe ja sub-bituminoosse kivilisõe suurenenud kasutamine tõstnud huviväärseks ka Ca rikka klass C lendtuha kasutamise võimalused (Guo et al., 2009). Klass F ja C lendtuhad sisaldavad mõlemad piisavas koguses räni ja alumiiniumit, tähtsaimaks erinevuseks on kaltsiumisisaldus. Koostise järgi iseloomustab klass C tuhka SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 kogusisaldus vahemikus 50 – 70% ja kõrge (15 – 50%) kaltsiumi sisaldus. Klass F tuhka iseloomustab SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 kogusisaldus üle 70% ja madal kaltsiumi sisaldus (1 – 15%) (ASTM, 2012). Klass C lendtuhka võib keemiliselt vaadelda kui klass F lendtuha ja rauatootmise räbu (*ground granulated furnace slag* ehk GGBFS) koostiste vahelist faasi (Guo et al., 2009). Kuna geopolümeeride valmistamisel on siiani eelistatud pigem klass F lendtuha ja GGBFSi segude kasutust, loob see head eeldused klass C lendtuha potentsiaalseteks kasutusvõimalusteks (Guo et al., 2009). Kuna klass C lendtuha koostis on põlevkivituhale lähedane (Ots, 2004), leidub teoreetiline võimalus Eestis tekkiva tuhamaterjali kasutuseks geopolümeeride valmistamisel.

4. Materjalid ja metoodika

Antud töös kasutati tahke alumosilikaatse allikana Balti ja Eesti soojuselektrijaamadest kogutud tuhafraktsioone: tsüklontuhk ja koldetuhk. Samuti kasutati toormena hüdratiseerunud platodele ladestatud tuhasetet. Need on pärit erinevatest põlevkivi töötlemise etappidest esindades seega varieeruvaid koostisi ja füüsikalisi ning keemilisi omadusi.

4.1 Katsekehade valmistamine

Katsekehade valmistamisel määrati igale tuhale eksperimentaalselt tema veesidumisvõime. Kuna iga tuha puhul oli veega küllastumise saavutamiseks vajaliku vee hulk erinev, siis modifitseeriti tuhkadele lisatavate aktivaatorlahuste veesisaldust. Küllastamise saavutamiseks vajaliku vee kogus on väljendatud *Vesi/tuhk* suhtena (Tabel 1).

Toetudes *Alkali activated Class C Fly Ash Cement – patent 5565028* patendis välja toodud põhimõttele, et klass C lendtuhast geopolümeerse materjali valmistamisel tekkiv osakeste mikrostruktuur on pH-st mõjutatud, kasutasime antud töös leelisaktivatsiooniks 5 molaarset NaOH vesilahust. Eksperimentaalselt on teada, et pH väärtustel üle 14,30 (2 M lahus) ei moodustu ettringiidi kristallid, mis vähendaksid oluliselt materjali tugevust ja takistaksid tiheda mikrostruktuuri tekkimist. Vältimaks ettringiidi teket võiks tüüp C lendtuhkade leelisaktiveerimiseks eelistatult kasutada aktivaatorit mille pH on vähemalt 14,69 ehk 5 molaarset NaOH lahust (Roy et al., 1996).

Klass C lendtuhk sisaldab osaliselt räni ja alumiiniumiga seotud kaltsiumit ning toetudes Xu et al. (2004) tööle saab sellist lendtuhka aktiveerida vaid kasutades kõrge leeliselisusega lahust, mis sisaldab lahustunud räni. NaOH lahus sobib paremini kui KOH lahus, sest viimasega ei saavutata nii kõrget survetugevust (Davidovits, 2011). Sarnaselt Xu et al. (2004) uuringuga kasutati ka käesolevas töös naatriumhüdrosiidi ja –silikaadi segu, millest viimase komponendi lisamine toimus tööstusliku vesiklaasi näol, mis on oma sisult naatriumsilikaadi vesilahus. Toetudes Guo et al. (2009) tööle kasutasime aktivaatorlahuste valmistamisel Na_2O /tuhk suhet 0,1 ning naatriumsilikaadi ja NaOH segude valmistamisel Si_2O / Na_2O suhet 1,5 (Tabel 1).

Tabel 1. Proovide valmistamiseks kasutatud vesi/tuhk, Na₂O/tuhk ja SiO₂/Na₂O suhtväärtused.

Proov	vesi/tuhk	Na ₂ O/tuhk	SiO ₂ /Na ₂ O
tsüklon + vesi	0,5		
tsüklon + 5mol NaOH	0,5	0,09	
tsüklon + vesiklaas	0,5	0,1	2,72
tsüklon + NaOH + vesiklaas	0,5	0,1	1,5
kolde + vesi	0,45		
kolde + 5mol NaOH	0,45	0,08	
kolde + vesiklaas	0,45	0,09	2,72
kolde + NaOH + vesiklaas	0,45	0,1	1,5
platoo + vesi	0,7		
platoo + 5mol NaOH	0,7	0,13	
platoo + vesiklaas	0,7	0,1	2,72
platoo + NaOH + vesiklaas	0,7	0,1	1,5

Kokku valmistati 30 proovikeha. Iga tuhaga valmistati 10 katsekeha, mis koosnesid vastavatest segudest: 2 naatriumhüdroksiidiga, 2 vesiklaasiga, 2 veega ja 4 vesiklaasi ning naatriumhüdroksiidi seguga. Katse käigus valmistatud segud valati kohe peale segamist põhjast suletud silindrilistesse anumatesse diameetriga 36,4 mm ja kõrgusega 40 mm. Katsekehad asetati seejärel minutiks vibroalusele, et tagada anuma ühtlane täitumine. 24 proovi asetati kohe hermeetiliselt suletuna seisma tagamaks geopolümeeri moodustumise protsesside toimumine stabiilse niiskuse juures. Kuna temperatuur mõjutab tahkumisprotsessi toimimist (Davidovits, 2011), siis valmistati vesiklaasi ja naatriumhüdroksiidiga aktiveeritud proovikehadest kordused, mida kuumutati 48 tundi 75 °C juures, mis on Guo et al. (2009) järgi klass C lendtuha jaoks kõige optimaalsem termilise töötlemise temperatuur saavutamaks maksimaalset survetugevust. Sellest kõrgematel temperatuuridel võib kuumutamine segu teralist struktuuri niivõrd lõhkuda, et tulemuseks on veetustumine ja ülemäärane kokkukuivamine (Guo et al., 2009).

4.2 Survetugevus

Surveteimimiseks eemaldati katsekehad vormidest ja määrati eksperimentaalselt nende survetugevuse väärtused 7 ja 28 päeva peale segamist. Termotöödeldud katsekehade puhul lugesime proovide valmistamise ajaks töötluse lõppemise hetke. Mõningate katsekehade survetugevusi ei olnud võimalik TÜ geoloogia osakonna sedimentoloogia laboris mõõta, kuna kasutatava tehnika maksimaalne survetugevuse piir oli 4500N. Nende katsekehade survetugevuse väärtused määrati Eesti Maaülikooli materjaliteaduste osakonnas. Katsekehade survetugevuse väärtused registreerisime esimese prao tekkimise hetkel.

4.3 Keemiline ja mineraalne koostis

Algtuhkade ja segude mineraalset ja keemilist koostist uuriti röntgenstruktuur- ja röntgenfluoresentsmeetodil. Kuivatusahjus 105 °C juures 2 tundi kuivatatud proovid uhmerdati käsitsi peeneks tuhamassiks, millest valmistati mineraalse ja keemilise koostise uurimiseks preparaadid. Proovid valmistati lähtematerjalist ja igast katsekehast 7 ja 28 päeva peale katse algust, et selgitada reaktsioonide dünaamikat ja võrrelda tsementeerumise mõju mineraloogilisele koostisele.

Mineraalne koostis mõõdeti röntgendifraktsiooni (XRD) meetodil Bruker D8 ADVANCE difraktomeetriga. Algmaterjali mineraalide kvantitatiivne koostis interpreteeriti ja modelleeriti kasutades Rietveldi algoritmiga Siroquant 3 programmi. XRD-meetodil on võimalik määrata kristalliliste faaside struktuure ja sisaldusi, kuid selle meetodiga ei ole kvantitatiivselt võimalik tuvastada materjalis olevate amorfsete faaside hulka.

C-S-H geeli esinemist interpreteeriti difraktogrammidel $\sim 30^\circ 2\theta$ väärtusel esineva laiema maksimumi kaudu (Kojima et al., 2012; Pimraksa et al., 2008). Kuna antud faas esineb amorfasel kujul, mille tõttu ei olnud võimalik teostada kvantitatiivset analüüsi, on proovikehades esinevad mineraloogilised muutused kirjeldatud proovide difraktogrammide jälgitavate visuaalsete muutuste kaudu.

Uuritud proovide keemiline koostis määrati pulberpreparaatidest röntgenfluoresents (XRF) meetodil spektromeetriga Rigaku Primus II XRF kasutades SQX kvantifitseerimismudelit.

4.4 Skaneerivelektronmikroskoopia

Skaneerivelektronmikroskoobi (SEM) abil on võimalik proovide mikrostruktuuri uurida skaneerides katsekehasid kõrge energiaga elektronkiire abil. Elektronid interakteeruvad materjali aatomitega, mille kaudu saadakse monitori pildina informatsiooni proovi pinna topograafiast, koostisest, elektrijuhtivusest jne. SEM võimaldab analüüsida ja hinnata katsekehade mikrostruktuuride erinevuste seost nende füüsikaliste, keemiliste ja mehaaniliste omadustega, antud töö puhul korrelatsiooni survetugevusega (Laas, 2011). Eelnevalt katmata proovide skaneerivelektronmikroskoopia uuring teostati elektronmikroskoobil Zeiss EVO15MA, mis oli keemiliseks analüüsiks Oxford X-MAX energiadispersiivse detektoriga varustatud.

5. Tulemused

5.1 Visuaalsed muutused ja mikromorfoloogia

Tuhaproovide aktiveerimisel toimusid osades segudes peale tahkumist ja termotöötlemist märgatavad mahumuutused, mis väljendusid proovikehade diameetrite vähenemises. Vähenemise ulatus oli vahemikus 1,1 – 1,9% vormi läbimõõdust. Nii käitusid tsüklon- ja koldetuha puhul ainult vesiklaasiga ning nii vesiklaasi kui ka NaOHga aktiveeritud proovid ning see oli arvatavasti seotud C-S-H geeli tekkega. Platoonituha proovidest olid mahult vähenenud kõik 28 päevased ja kuumutatud 7 päevased proovid, mis oli seotud proovikehade kuivamise ja tsementeerumisega. Eelnevalt kuumutatud tsüklon- ja koldetuha proovid olid tsonaalselt erinevalt tahkunud (Joonis 1). Selline tsonaalsuse teke, mille puhul oli proovikehade ülemine osa märgatavalt tihedama maatriksiga kui alumine, oli tõenäoliselt seotud vee ja selles lahustunud silikaatide liikumisega termotöötamise käigus.

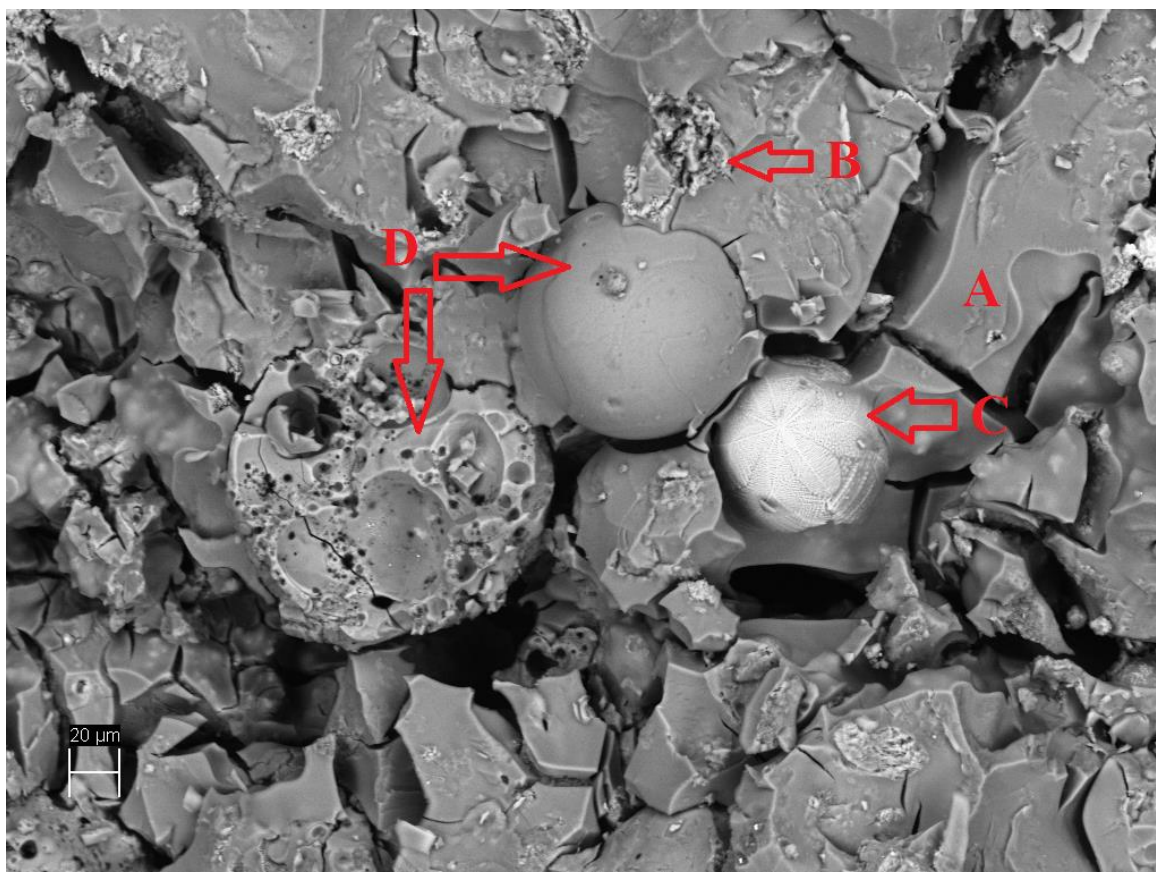


Joonis 1. Tsonaalselt erineva tahkumisastmega NaOH ja vesiklaasiga aktiveeritud 28. päeva kuumutatud tsüklontuha proov.

Kõiki aktiveeritud proove uuriti skaneerivelektronmikroskoobi (SEM) abil suurendustel 150x, 650x ja 1500x (Joonised 2 ja 3). Kõikide proovide mikrostruktuuris oli märgata algset lahustamata klaasifaasi, tuhaosakesi ja erinevaid mineraalseid faase.

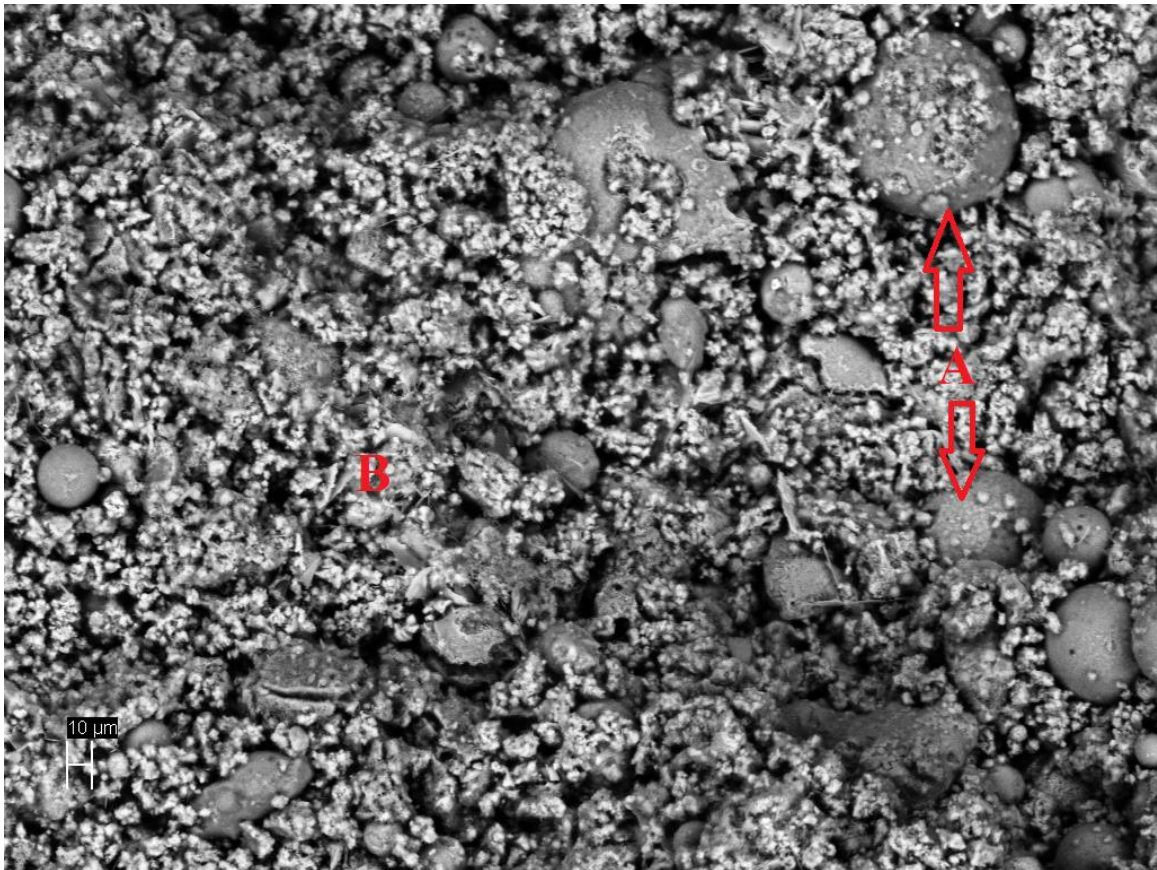
Tsüklon- ja koldetuhast valmistatud segud, kus oli aktiveerimisel ainult vesiklaasi või vesiklaasi ja NaOH kasutatud, olid ehituselt sarnased. Kogu proovi ulatuses oli levinud

amorfne C-S-H geeli faas, mille peal leidus veidi säbrulist reageerimata portlandiidi faasi. Lisaks eristusid harvaesinevad reageerimata või pooleldi reageerinud algtuha sfäärulid. Mõnes kohas leidus heledamaid C4AF (tetrakaltsium aluminoferrit) kerasid, millest on aktivaatori toimetel osa kaltsiumist ja alumiiniumist välja lahustunud. Tulenevalt oli järelejäänud sfäärulile moodustunud kattev rauakiht, mis väljendub joonisel heledama moodustisena (Joonis 2).



Joonis 2. 650x suurendatud SEM kujutis vesiklaasiga aktiveeritud koldetuha proovist 28 päeva pärast. A – amorfne C-S-H geel; B – portlandiidi säbru; C – rauakihiga kaetud C4AF kera; D – poolreageerinud ja reageerimata algtuha sfäärul.

Kõikides tsüklon- ja koldetuha proovikehades, mille aktiveerimisel vesiklaasi ei kasutatud ja platootuha puhul ka vesiklaasiga valmistatud materjalides puudus visuaalselt eristatav lausaline C-S-H geeli teke (Joonis 3). Proovid olid visuaalselt sarnased ja ehituses oli levinud portlandiidi peenekristallilised massid, mille hulgas võis märgata ka kaltsiidi kristalle (Joonis 3). Vesiklaasiga aktiveeritud tsüklon- ja koldetuha proovidega võrreldes oli seal palju enam alles algtuha reageerimata sfääruleid.



Joonis 3. 650x suurendatud SEM kujutis NaOHga aktiveeritud tsüklontuha proovist 28 päeva pärast. A – Reageerimata algtuha sfäärul; B – portlandiidi säbru.

5.2 Keemiline koostis

Algtuhkade ning nendest valmistatud katsekehade keemilised koostised on välja toodud tabelis 2 (Lisa). Algse platootuha keemilises koostises domineerisid oodatult Ca 25,4 % ja Si 14,1%. Al sisaldus oli 3,4% ja Na sisaldus ainult 0,02%. Saranaselt olid Ca ja Si domineerivateks ka koldetuhas, vastavalt 50,1% ja 6,7%, ning tsüklontuhas; 53,2% ja 7,4%. Alumiinimi sisaldused kolde- ja tsüklontuhas olid 1,4% ja 1,6 % ning Na sisaldused jäid alla määramispiiri ehk $<0,02\%$.

Tuhkadest valmistatud proovikehade keemiliste koostiste muutused algmaterjalidega võrreldes olid seotud aktivaatorite lisamisega. Kõrgemad Na ja Si ning teiste elementide näiliselt vähenenud sisaldused olid seotud Navesiklaasi ja NaOH lisamisega.

Kõikidele proovidele arvutati Ca/Si suhte väärtused. Selle alusel eristus selgelt platootuhk, mille puhul oli vastav suhe teistest madalam - 1,8. Kolde- ja tsüklontuha algmaterjalis olid

suhted vastavalt 7,4 ja 7,2. Aktiveeritud platootuha segude puhul olid kõikide saadud proovikehade Ca/Si suhted vahemikus 0,9 – 1,9. Kolde- ja tsüklontuhast valmistatud proovide Ca/Si suhtväärtused muutusid aktivaatorite lõikes sarnaselt ja olid kõrgemad kui platootuha analoogides, olles koldetuhhal vahemikus 2,5 – 7,8 ja tsüklontuhal 2,4 – 6,9. Erandiks olid mõlema tuha puhul ainult vesiklaasiga valmistatud segud, mille puhul Ca ja Si sisalduste suhe oli ligilähedane C-S-H geeli jaoks optimaalsele väärtusele 1,65 (Bumrongjaroen et al. 2009). Aktivaatorite lõikes olid Ca/Si suhte väärtused oluliselt madalamad nendes segudes, kuhu oli lisatud vesiklaasi.

5.3 Mineraloogia

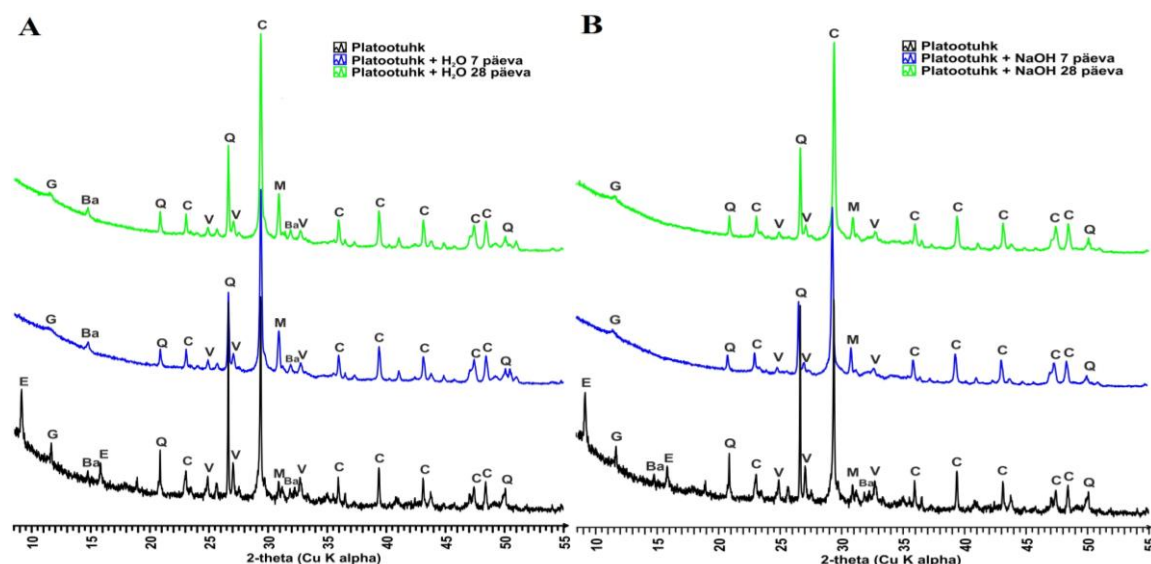
Uuritud materjalide mineraalne koostis enne ja peale töötlemist on näidatud tabelis 3 ja joonistel 4 – 12.

Tabel 3. Uuritud materjalide mineraalne koostis enne töötlemist (Wt%).

faas	tsüklontuhk	koldetuhk	platootuhk
kvarts	2,7	1,8	8,2
kaltsiit	3,3	9,9	32,5
portlandiit	35,9	26	
meliliit	4,5	9,9	2,1
beliit	19,6	20,4	11,3
merviniit	7,4	5,2	0,7
periklaas	6,4	7	0,5
hematiit	0,6	0,8	0,8
adulaar	1,3	3	8,8
wollastoniit	1	2,4	3,7
C4AF	0,5	0,8	0,9
lubi	9,1	4,4	
anhüdriit	5,9	4,7	
aliit	1,6	2,2	0,2
jarosiit			1,2
ettringiit			13,7
kips			5,2
bassaniit			2
dolomiit			2,5
vateriit			5,6

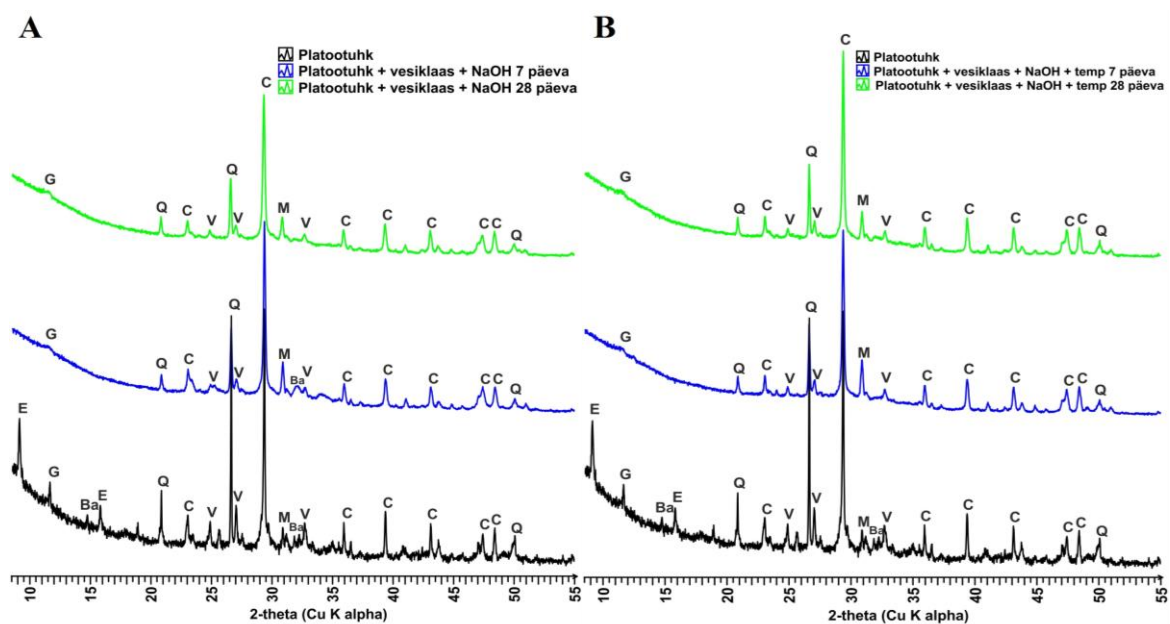
Algmaterjalide koostises iseloomustas platootuhka kõige kõrgem kaltsiidi (32,5%) ja vateriidi (5,6%) sisaldus - mõlemad on CaCO_3 polümorfsed modifikatsioonid. Lisaks kaltsiidile ja vateriidile leidis platootuhasettes ettringiiti 13,7%, C2S ehk beliiti 11,3 %, adulaari 8,8%, kvartsi 8,2%, kipsi 5,2% ning vähemal määral wollastoniiti, dolomiiti, meliliiti, bassaniiti jt. Koldetuha mineraloogilises koostises valdas portlandiit (26,0%) ja beliiti oli 20,4%. Kaltsiidi ja meliliidi sisaldused olid võrdselt 9,9%, periklaasi oli 7,0% ning merviniiti leidis 5,2%. Anhüdriidi ja lubja (vaba CaO) sisaldused olid vastavalt 4,7% ja 4,4% .Tsüklontuha koostises olid peamised faasid portlandiit ja beliit massiprotsentidega vastavalt 35,9% ja 19,6%. Samuti leidis 9,1 % lupja, 7,4 % merviniiti, 6,4% periklaasi ja 5,9 % anhüdriiti. Meliliiti, kaltsiiti ja kvartsi leidis vähemal määral. Tuhkade koostiste võrdlemisel oli ilmne, et tsüklon- ja koldetuhk olid sarnase koostisega ja erinesid oluliselt platootuha settest. Peamine erinevus väljendus reaktiivsete kaltsiumit sisaldavate faaside puudumises platootuha settest.

Peale töötlosti käitused uuritud tuhamaterjalid erinevalt. Platootuha ja vee segudes oli võrreldes algse tuhaga peale 7. ja 28. päeva kadunud ettringiit ja kips ning 7 ja 28 päeva tahkunud katsekehade koostised olid sisuliselt eristamatud (Joonis 4A). Platootuhasette aktiveerimisel NaOHga olid 7 päeva pärast samuti ettringiit ja bassaniit kadunud ning sisuliselt ei olnud 28 päeva tsementeerunud proovis, võrreldes 7 päeva paralleeliga, muutusi toimunud (Joonis 4B).



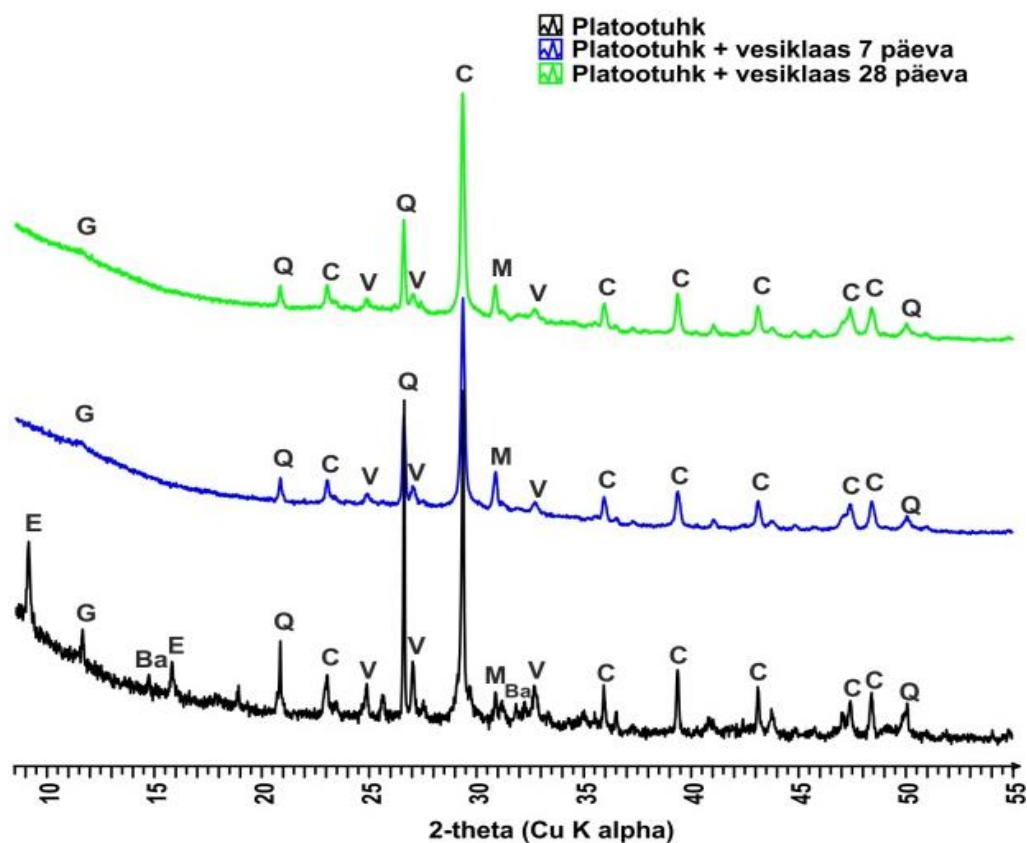
Joonis 4. Veega (A) ja NaOH-ga (B) valmistatud platootuha proovide 7 ja 28 päeva difraktogrammid. G – kips; Ba – bassaniit; Q – kvarts; V – vateriit; M – meliliit; C – kaltsiit; E – ettringiit.

Ka kuumutamata ja kuumutatud platootuha, vesiklaasi ja NaOH segude 7 ja 28 päeva järel mõõdetud difraktogrammide ei erinenud väga (Joonis 5). Ainus märgatav erinevus oli kõrgem kaltsiidi sisaldus kuumutatud 28 päeva proovis võrreldes 7 päeva prooviga, kuumutamata katsekehade puhul oli suhe vastupidine, mis võis tuleneda proovimaterjali ebapiisavast homogeniseerumisest. Jällegi olid algtuhaga kõrvutades proovikehadest kadunud ettringiit ja bassaniit ning kipsi, vateriiti, kaltsiiti ning kvartsi oli vähem.



Joonis 5. Vesiklaasi ja NaOHga valmistatud kuumutamata (A) ja kuumutatud (B) platootuha proovide 7 ja 28 päeva difraktogrammide. G – kips; Ba – bassaniit; Q – kvarts; V – vateriit; M – meliliit; C – kaltsiit; E – ettringiit.

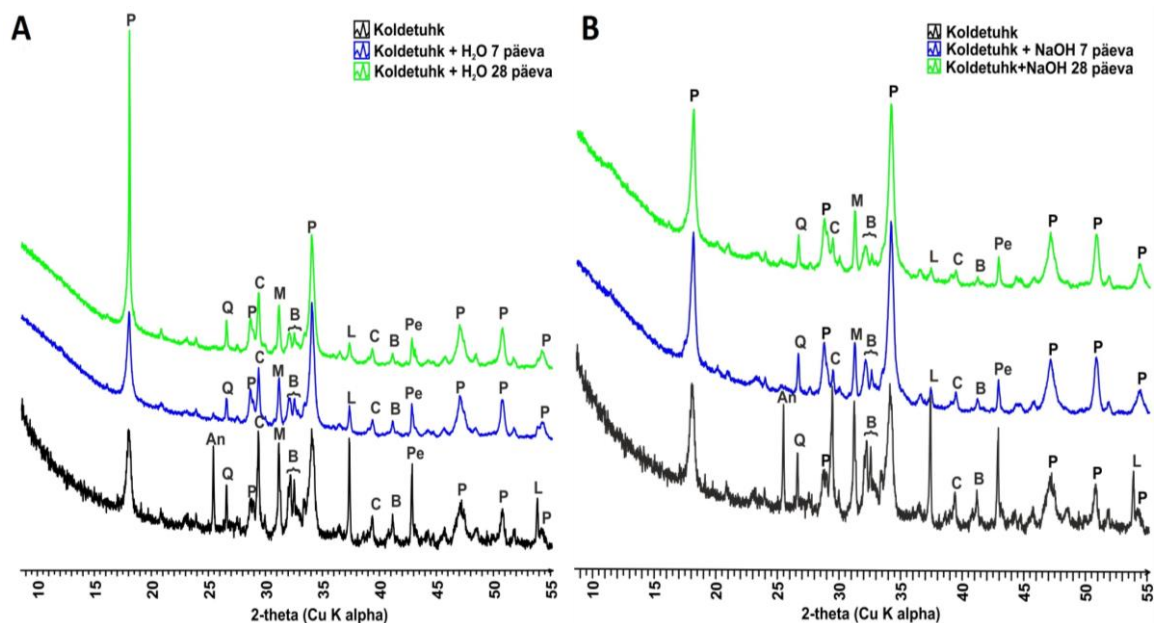
Ainult vesiklaasiga valmistatud materjal erines 7. ja 28. päeval vaid kvartsi ja kaltsiidi sisalduse poolest, millest esimest oli 7. päeval ja teist 28. päeval rohkem (Joonis 6). Algtuhaga kõrvutades oli selgelt näha ettringiidi ja bassaniidi kadumine ning kipsi, kvartsi, vateriidi ja kaltsiidi vähenemine, kuid C-S-H geeli diagnostilist maksimumi ei esinenud.



Joonis 6. Vesiklaasiga valmistatud platootuha proovi 7 ja 28 päeva difraktogrammid. G – kips; Ba – bassaniit; Q – kvarts; V – vateriit; M – meliliit; C – kaltsiit; E – ettringiit.

Koldetuha ja vee segude võrdluses algtuha mineraalse koostisega oli nii 7. kui 28. päeva proovidest täielikult kadunud anhüdriit ja suuremal määral ka vaba lubi (Joonis 7A). Kaltsiidi, meliliidi, beliidi ja periklaasi sisaldused olid märgatavalt vähenenud. Erinevus 7 ja 28 päeva materjalis oli peamiselt portlandiidi sisalduses, mis 7 päeva proovis oli suhteliselt võrdne algtuhaga, 28 päeva proovis aga märgatavalt tõusnud.

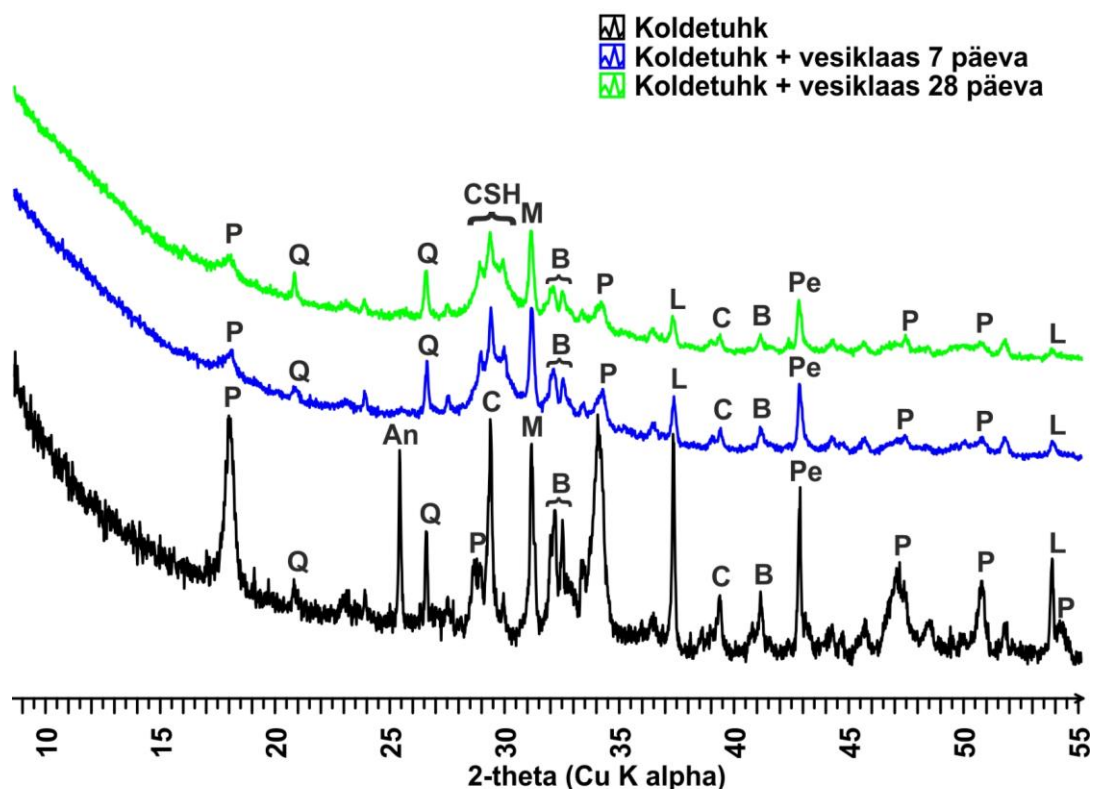
Koldetuha ja NaOH segude proovide koostised peale 7 ja 28 päeva olid sarnased (Joonis 7B). Mõlemas materjalis oli algtuhaga võrreldes peaaegu täielikult kadunud anhüdriit ja lubi. Samuti oli vähenenud kaltsiidi ja periklaasi sisaldus ning tõusnud oli vaid portlandiidi sisaldus.



Joonis 7. Veega (A) ja NaOHga (B) valmistatud koldetuha proovide 7 ja 28 päeva difraktogrammide. P – portlandiit; B – beliit; Q – kvarts; An – anhüdriit; M – meliliit; C – kaltsiit; L – lubi; Pe – periklaas.

20

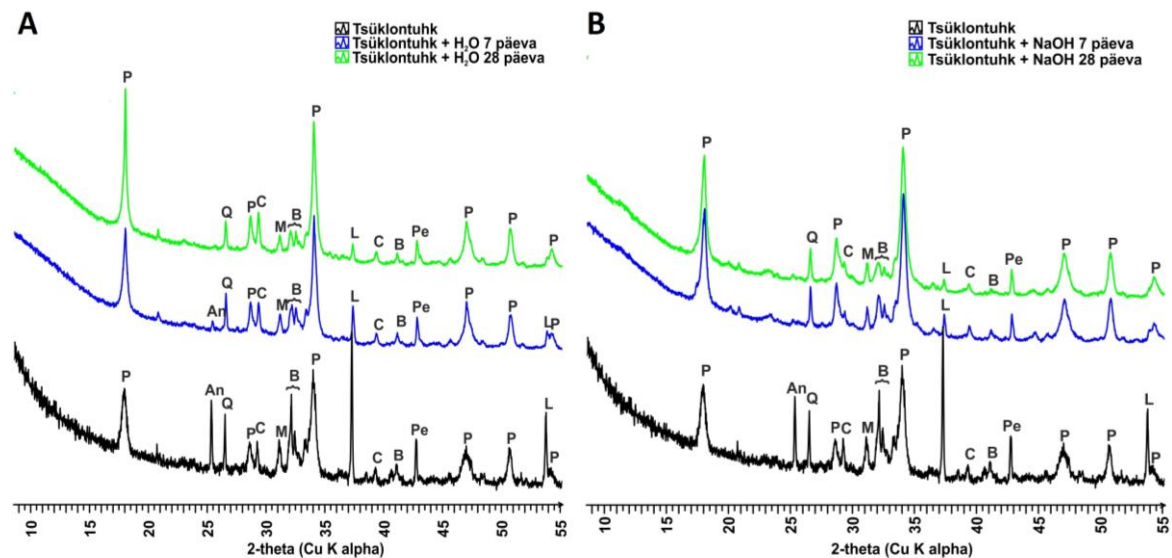
Materjalis, kus aktivaatorina ainult vesiklaasi kasutati oli nii 7 kui 28 päeva proovide difraktogrammidel selgelt eristuv C-S-H geeli maksimum, mida algses tuhas ei esinenud (Joonis 9). Mineraalsete koostiste võrdluses ei olnud märgata suurt erinevust, vaid väike lubja, periklaasi ja meliliidi vähenemine 28. päevaks. Võrreldes algse materjaliga oli nii 7 kui 28 päeva katsekehade sisaldustes silmnähtav anhüdriidi kadumine ning kaltsiidi, meliliidi, beliidi, lubja ja periklaasi vähenemine. Eriti selgelt oli vähenenud portlandiidi faasi sisaldus.



Joonis 9. Vesiklaasiga valmistatud koldetuha proovi 7 ja 28 päeva difraktogrammid. CSH – kaltsium-silikaat-hüdraat; P – portlandiit; B – beliit; Q – kvarts; An – anhüdriit; M – meliliit; C – kaltsiit; L – lubi; Pe – periklaas.

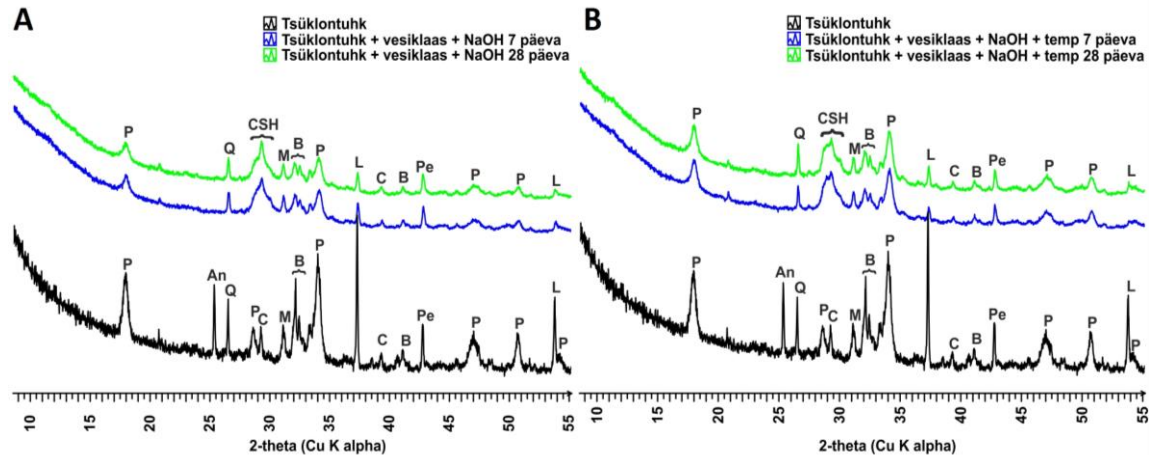
Tsüklontuha ja vee segudes toimus väike portlandiidi sisalduse kasvamine 7. päevaks, mis jätkus ka 28 päeva vanuses materjalis (Joonis 10A). Anhüdriit oli 7. päevaks peaaegu ja 28. päevaks täielikult kadunud. Samasuunaliselt toimus ka lubja, kvartsi, meliliiti, periklaasi ja bassaniidi vähenemine. Proovides toimus karboniseerumine ning kaltsiiti oli 7. ja 28. päeval veidi rohkem kui algses materjalis.

NaOHga aktiveeritud materjalides oli 7 ja 28 päeva proovides periklaasi, kaltsiidi, kvartsi, meliliidi ja portlandiidi sisaldused sarnased, erinesid bassaniidi ja lubja sisaldused, mis selgelt langesid 28. päevaks (Joonis 10B). Tsüklontuha algse mineraalse koostisega võrreldes ilmnas, et neis segudes oli täielikult kadunud anhüdriit. Samuti oli vähenenud kvartsi, kaltsiidi, meliliidi, bassaniidi, periklaasi ja väga suurel hulgal ka lubja sisaldus. Juurde oli tekkinud ainult portlandiiti.



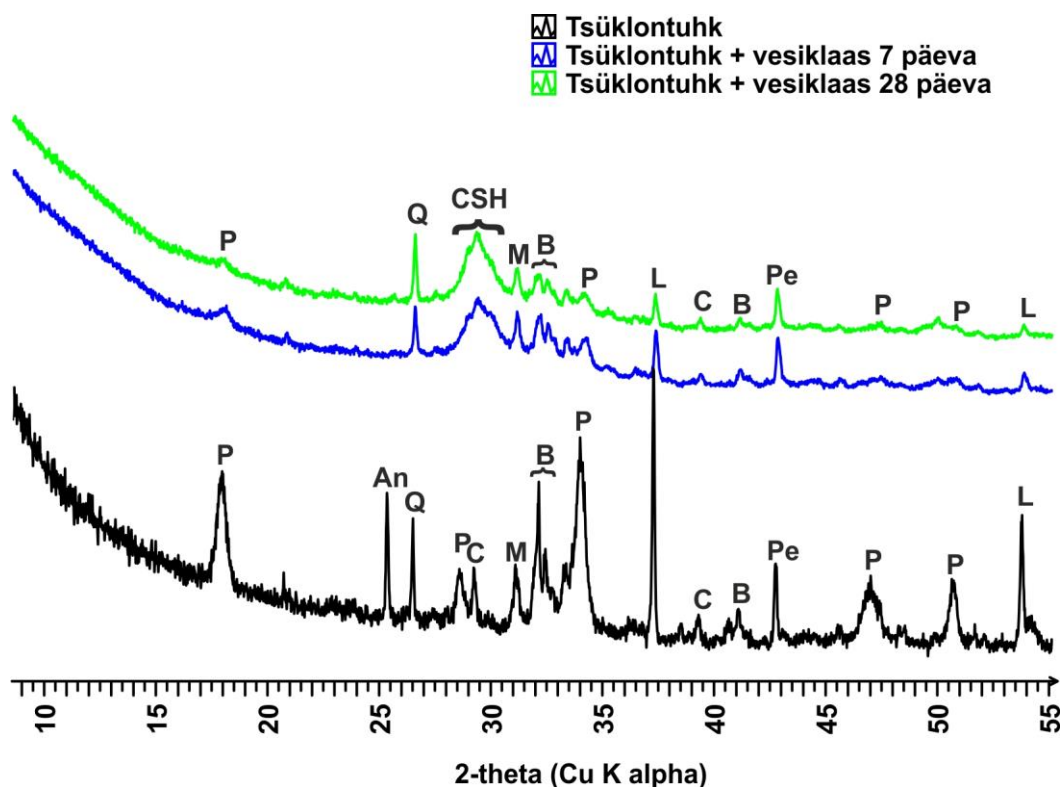
Joonis 10. Veega (A) ja NaOHga (B) valmistatud tsüklontuha proovide 7 ja 28 päeva difraktogrammide. P – portlandiit; B – beliit; Q – kvarts; An – anhüdriit; M – meliliit; C – kaltsiit; L – lubi; Pe – periklaas.

Kuumutamata ja kuumutatud tsüklontuha, NaOH ja vesiklaasi segu difraktogrammides olid näha sarnased C-S-H olemasolu geeli indikeerivad maksimumid (Joonis 11). Meliliidi, bassaniidi ja periklaasi sisaldus oli kõigil neljal proovil sarnane. Algtuhaga kõrvutades oli jällegi näha selge anhüdriidi kadu, samuti lubja, bassaniidi, kvartsi ja portlandiidi väga suur ning kaltsiidi, meliliidi ja periklaasi sisalduse suur vähenemine.



Joonis 11. Vesiklaasi ja NaOHga valmistatud kuumutamata (A) ja kuumutatud (B) tsüklontuha proovide 7 ja 28 päeva difraktogrammide. CSH – kaltsium-silikaat-hüdraat; P – portlandiit; B – beliit; Q – kvarts; An – anhüdriit; M – meliliit; C – kaltsiit; L – lubi; Pe – periklaas.

Vesiklaasiga töödeldud tsüklontuha proovide difraktogrammides oli 7 ja 28 päeva proovidel märgatav C-S-H geeli moodustumine (Joonis 12). Lubja, portlandiidi, meliliidi, bassaniidi ja periklaasi sisaldused olid võrreldes 7 päeva proovidega 28. päevaks vähenenud, samas oli selgelt tõusnud kvartsi sisadus. Võrreldes algse tuha mineraalse koostisega oli anhüdriit proovidest kadunud. Suur vähenemine oli toimunud ka kvartsi, kaltsiidi, meliliidi, periklaasi ja samuti portlandiidi, lubja ja bassaniidi sisalduses.



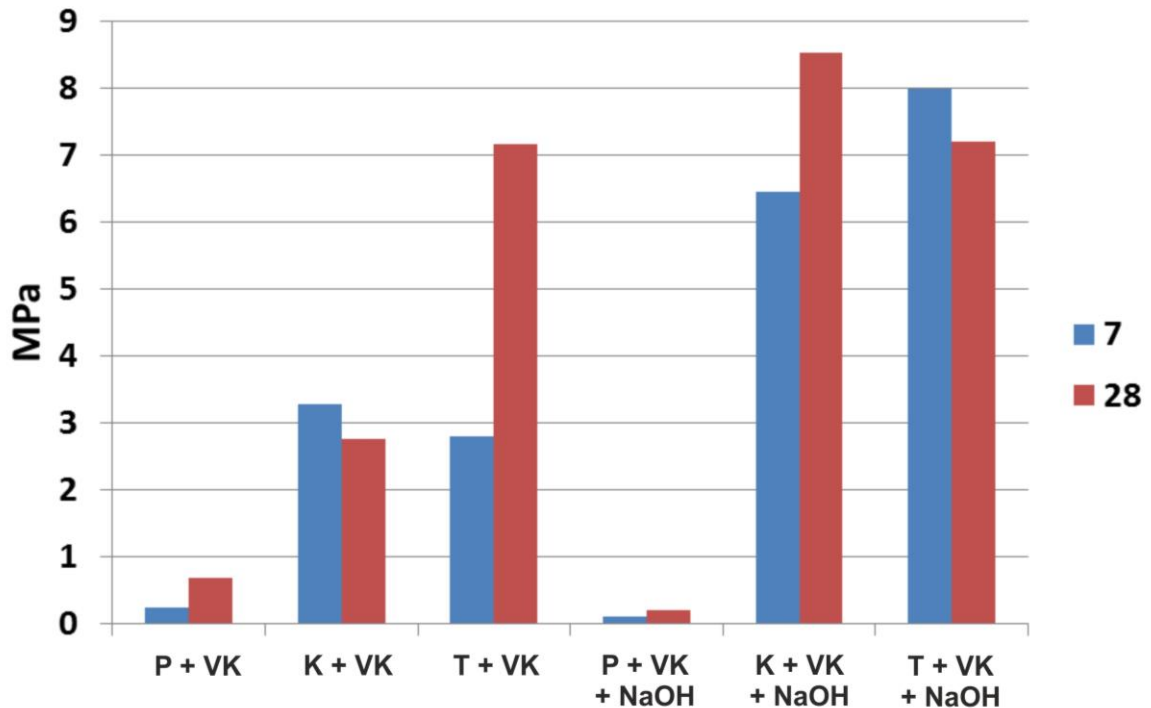
Joonis 12. Vesiklaasiga valmistatud tsüklontuha proovi 7 ja 28 päeva difraktogrammid. CSH – kaltsium-silikaat-hüdraat; P – portlandiit; B – beliit; Q – kvarts; An – anhüdriit; M – meliliit; C – kaltsiit; L – lubi; Pe – periklaas.

5.4 Survetugevus

Survetugevuse väärtused 7. ja 28. päeval peale proovikehade valmistamist on toodud joonistel 13 – 15. Termotöödeldud katsekehade puhul ilmnes proovide tsonaalselt erinev tsementeerumine, mille tulemusel oli materjali ülemine osa suurema ja alumine osa väiksema tahkumisastmega. Nende proovide puhul oli mõõdetud survetugevuse väärtus omistatav vähem kivistunud põhjale.

Analüüsides aktivaatorite mõju 7 ja 28 päeva tsementeerunud proovikehade survetugevusele ilmnes, et kõige kõrgemad survetugevuse väärtused saavutasid NaOH ja vesiklaasi lahusega valmistatud kolde- ja tsüklontuha proovid (Joonis 13). Peale 7. päeva oli koldetuha proovi survetugevus 6,4MPa ja tõusis 28. päevaks 8,5MPa. Tsüklontuha segude puhul olid vastavad survetugevuse väärtused 8,0MPa ja 7,2MPa. Platootuhaga valmistatud katsekehad saavutasid märgatavalt madalamad survetugevuse väärtused: 0,1 ja 0,2MPa.

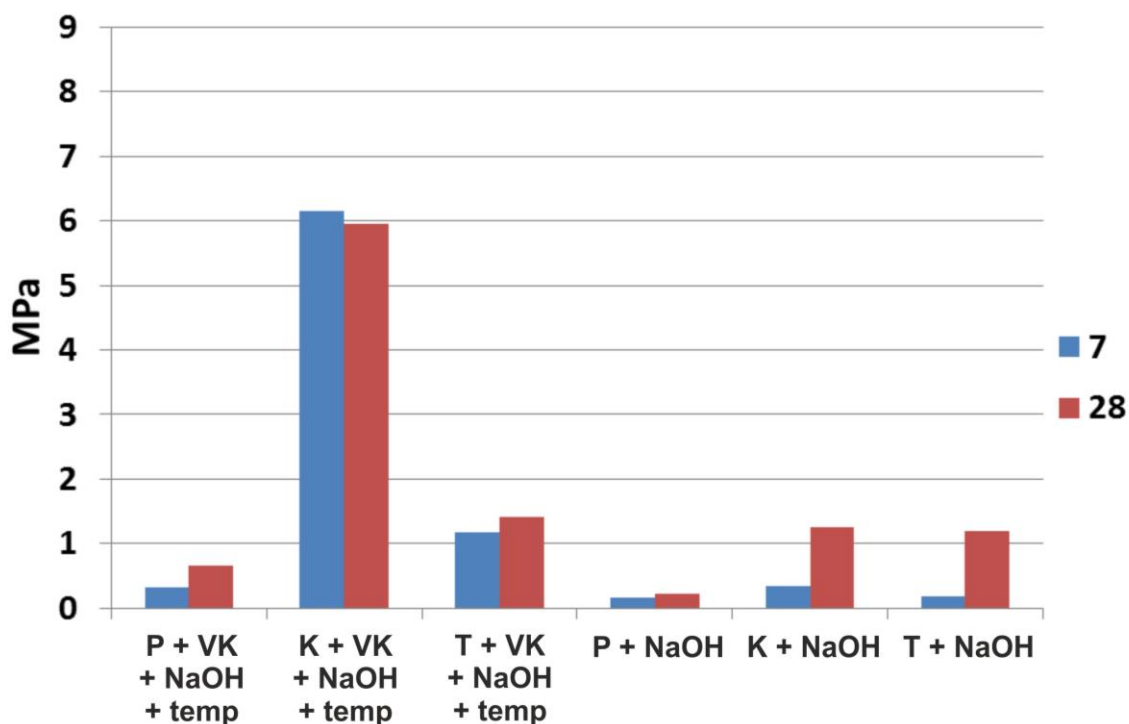
Järgmise kõige kõrgema survetugevuse väärtuse saavutas ainult vesiklaasi lahusega valmistatud tsüklontuha segu, olles 7. päeval küll vaid 2,8MPa, kuid tõustes 28. päevaks 7,2 MPa-ni, olles seejuures ainus vesiklaasiga segu, mille puhul oli 7 ja 28 päeva vahel olulist survetugevuse muutust märgata. Antud muutuse põhjuseks võis olla proovikehade erinev käitumine valmistamise käigus. Sama aktivaatoriga olid koldetuha survetugevuse väärtused algul 3,3 ja hiljem madalam 2,9MPa. Platootuhaga valmistatud proovikehad ei saavutanud jällegi tugevuselt võrreldavaid näite, vastavalt 0,2 ja 0,8MPa.



Joonis 13. Ainult vesiklaasiga ning NaOH ja vesiklaasiga aktiveeritud proovide survetugevuse väärtused 7. ja 28. päeval.

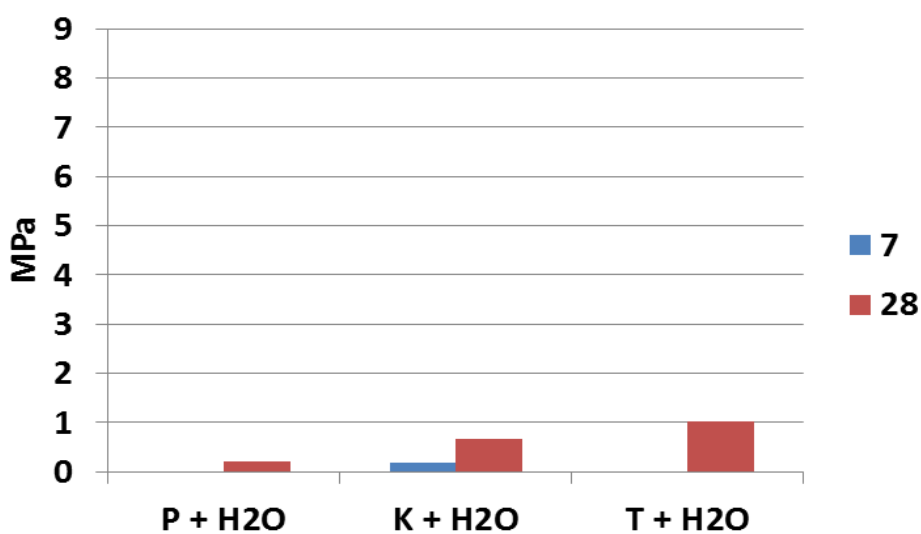
Eelnevalt 48 tundi 75 kraadi juures kuumutatud NaOH ja vesiklaasi segust valmistatud katsekehadedest saavutasid kõige paremad tulemused koldetuhaga valmistatud proovid, mille survetugevuse väärtused olid 7. ja 28. päeval vastavalt 6,2 ja 6,0 Mpa (Joonis 14). Tsüklontuha analoogidega saavutati tulemused vaid 1,2 ja 1,4 MPa, platootuha omadega 0,3 ja 0,7 MPa.

Proovidest, mis valmistati NaOH aktivaatorlahusega, olid kõige kõrgema survetugevusega (0,3 ja 1,2 MPa) koldetuha variandid, tsüklontuha segud näitasid tulemusi 0,2 ja 1,2 MPa ning platootuhast valmistatud materjalid oli kõige nõrgemad, saavutades tugevusteks 0,16 MPa 7. päeval ja 0,23 MPa 28. päeval.



Joonis 14. Termotöödeldud NaOH ja vesiklaasiga ning ainult NaOHga aktiveeritud proovide survetugevuse väärtused 7. ja 28. päeval.

Veega valmistatud tsüklontuha proov oli peale 7. päeva silmnähtavalt plastne ehk survetugevusega 0 Mpa ja peale 28. päeva 1,0 Mpa (Joonis 15). Koldetuha segud veega saavutasid survetugevuse väärtused 0,2 ja 0,7 MPa. Platootuhast valmistatud katsekeha oli 7. päeval sarnaselt tsüklontuhaga plastne ning seega survetugevuseta (0 MPa). 28 päeva proovikeha saavutas tulemuse 0,2 MPa.

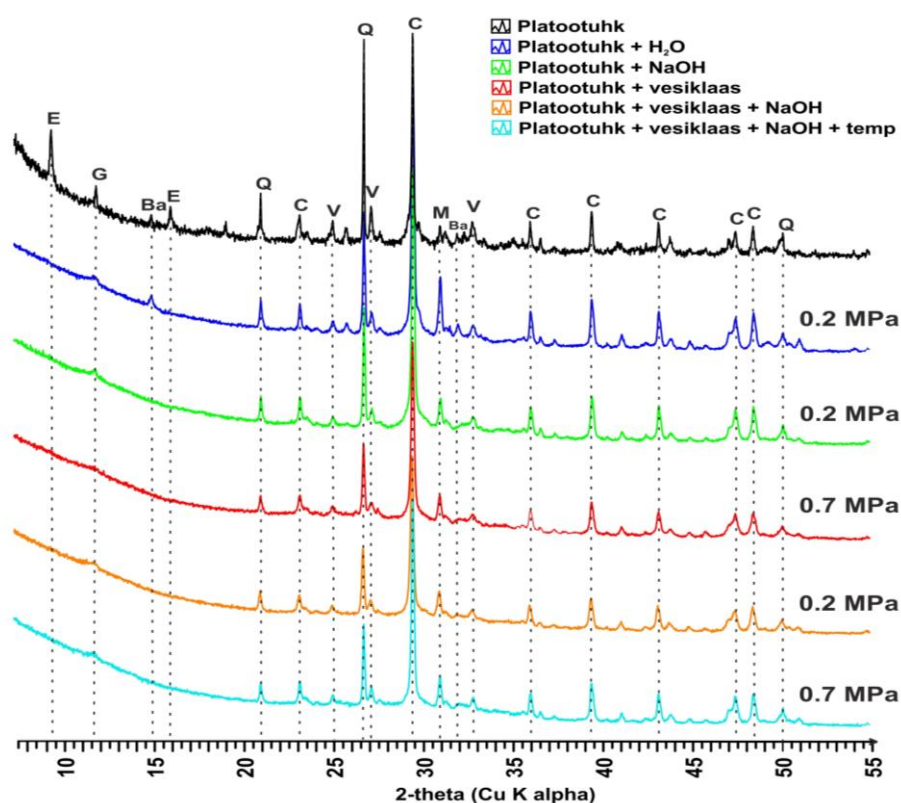


Joonis 15. Veega aktiveeritud proovide survetugevuse väärtused 7. ja 28. päeval.

Võrreldes survetugevuse väärtuseid oli ilmne, et platootuhast valmistatud proovid ei saavutanud kõrgeid survetugevuse väärtusi. Nii kolde- kui ka tsüklontuhast valmistatud katsekehade puhul oli kõrgete survetugevuse väärtustega seotud Na-vesiklaasi näol lahustunud räni lisamine ning see võiks indikeerida C-S-H geeli teket materjalis. Enamasti saavutasid need proovid juba 7. päevaks kõrge survetugevuse, mis 28. päevaks oluliselt ei muutunud. Erandina käitus ainult vesiklaasiga aktiveeritud tsüklontuha proovikeha, mis saavutas 28. päevaks oluliselt kõrgema survetugevuse. Selline muutus võis olla seotud proovide valmistamise iseärasustega. Tuhkades sisalduva vaba lubja ja aktivaatori koostises oleva lahustunud räni reageerimine põhjustas äärmiselt kiiret tsementatsiooni ehk nn. *flash set'i* (Davidovits, 2011), mis raskendas proovikehade materjali homogeniseerumist.

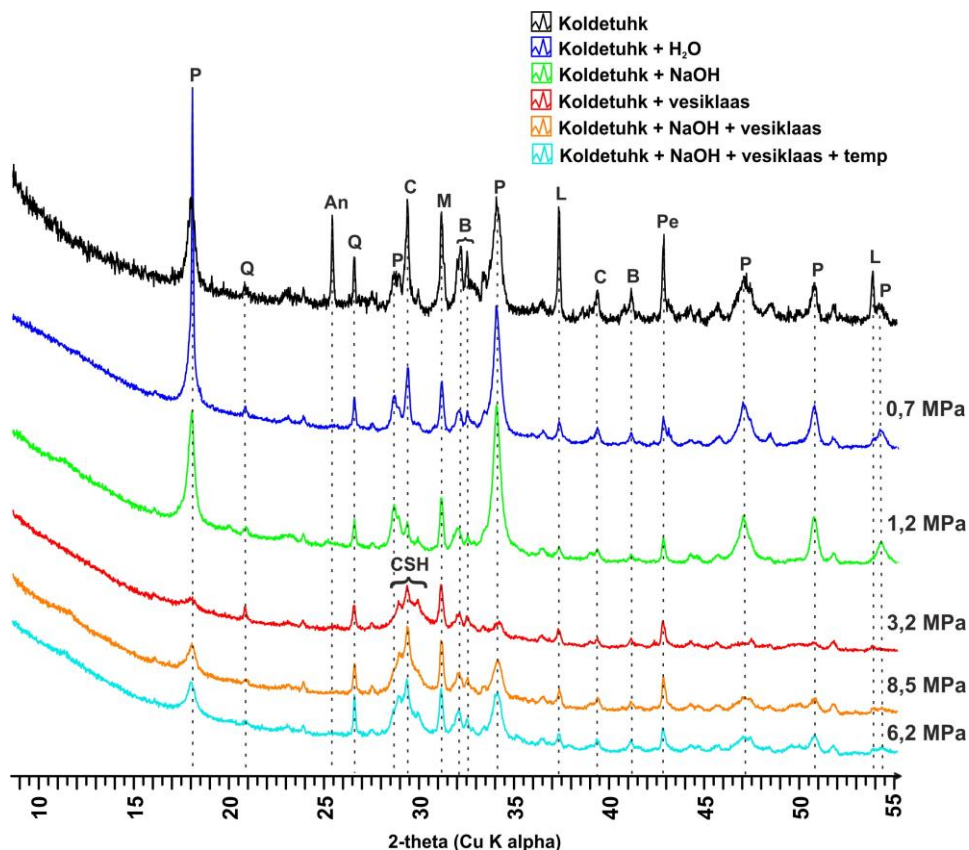
6. Arutelu

Aktiveeritud proovide keemilise koostise muutused võrreldes algtuhkadega olid seotud lisatava aktivaatori koostisega ja ei korreleerunud otseselt survetugevuse muutustega. Analüüsides uuritud tuhamaterjalide käitumist erinevatel tööstlustel oli ilmne, et valmistatud materjalide mehaanilised omadused olid oluliselt mõjutatud algmaterjalide mineraloogiliste koostiste erinevustest. Tuhaplatoo sette leelisaktivatsioonil ei toimunud polümeriseerumist ning vastavalt jäi nende proovikehade survetugevus võrreldes teiste tuhaliikide katsekehadega märgatavalt nõrgemaks. Mineraloogilised analüüsid (joonis 16) näitasid, et tuhaplatoo sette katsekehades mille valmistamisel kasutati NaOH ja/või vesiklaasi ei moodustunud C-S-H geelile iseloomulikku maksimumi. Selle põhjuseks oli arvatavasti reaktiivsete alumosilikaatsete ja kaltsiumit sisaldavate faaside puudumine hüdratiseerunud ja osaliselt karboniseerunud tuhasettes. Leelisaktivatsioon ja ka vesiklaasi lisamine täiendava Si allikana ei ole ilmselt piisavad peamiselt kaltsiitses maatriksis leiduva klaasja tuhamaterjali aktiveerimiseks ning tuhaplatoo setted on perspektiivitud geopolümeeride valmistamise/uurimise seisukohalt.



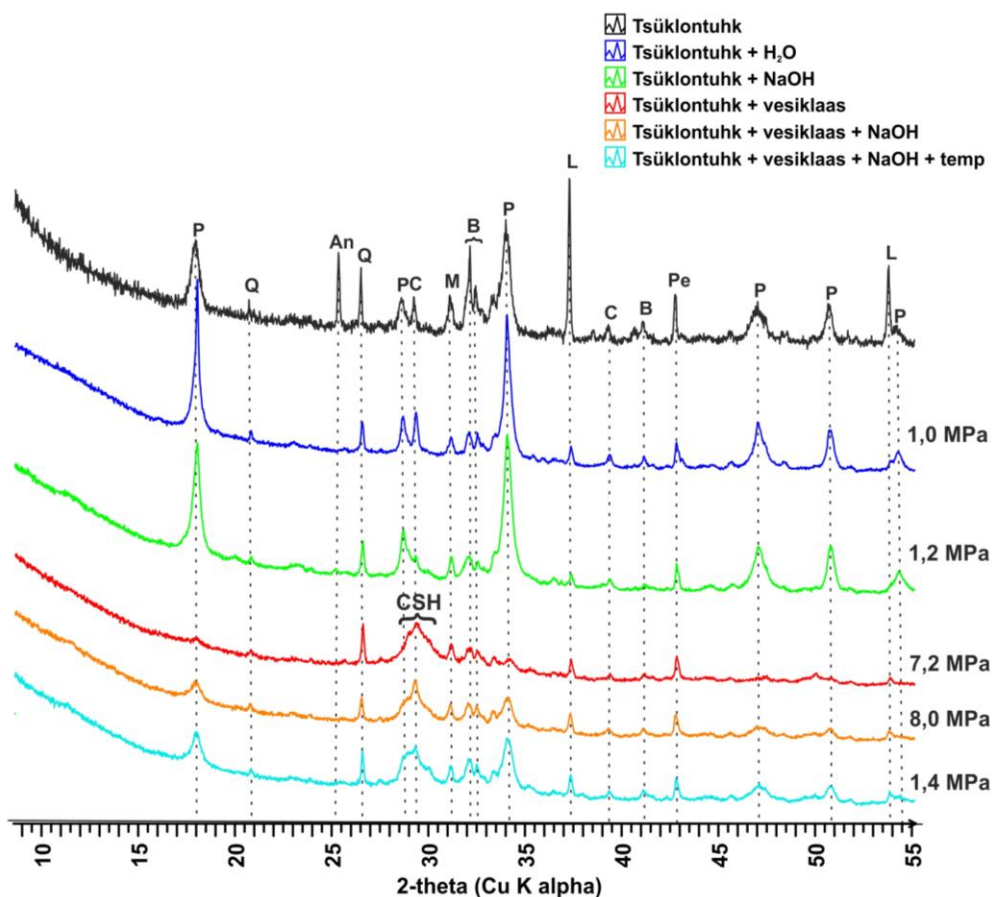
Joonis 16. Platootuhast valmistatud 28 päeva proovide ja algmaterjali difraktogrammid. Lisatud on proovide maksimaalsed saavutatud survetugevused. G – kips; Ba – bassaniit; Q – kvarts; V – vateriit; M – meliliit; C – kaltsiit; E – ettringiit.

Seevastu kolde- ja tsüklontuhas (Joonised 17 ja 18) ilmneseid tsementatsioonile viitavad mineraalsed muutused ja katsekehad omandasid märgatava survetugevuse. Nii kolde- kui ka tsüklontuha aktiveeritud proovides oli vähenenud beliidi sisaldus, mille hüdratiseerumisega oli seotud tsementeeruvate faaside teke. Sellega kaasnev materjali tugevuse kasvamine ilmnes antud töös veega valmistatud segudes, millede puhul oli see üheks primaarseks survetugevust mõjutavaks faktoriks. Vesiklaasiga valmistatud proovides vähenes portlandiidi ja lubja sisaldus ja oli tekkinud $\sim 30^\circ 2\theta$ väärtusel C-S-H geeli indikeeriv maksimum. Portlandiidi ja lubja vähenemine oli nendes vesiklaasiga valmistatud kolde- ja tsüklontuha katsekehadest otseselt seotud survetugevuse kasvuga. Nende reaktiivsete mineraalsete faasidega oli seotud C-S-H geeli tekkeks vajalik vaba kaltsium. Vesiklaasiga valmistatud proovide märgatavalt kõrgemad survetugevused tõestavad vesiklaasina lisatud vaba räni suurt tähtsust materjali kivistumisel.



Joonis 17. Koldetuhast valmistatud 28 päeva proovide ja algmaterjali difraktogrammid. Lisatud on proovide maksimaalsed saavutatud survetugevused. CSH – kaltsium-silikaat-hüdraat; P – portlandiit; B – beliit; Q – kvarts; An – anhüdriit; M – meliliit; C – kaltsiit; L – lubi; Pe – periklaas.

Keemilise analüüsi tulemustest ilmnes, et ainult vesiklaasiga valmistatud segudes saavutati C-S-H geeli tekkeks optimaalseima Ca/Si suhtele (Bumrongjaroen et al. 2009) ligilähedased väärtused. See suhe väljendus mineraloogilises koostises muude kaltsiumit sisaldavate mineraalsete faaside oluliselt vähenenud sisaldustes võrreldes ülejäänud C-S-H geeli sisaldavate proovidega, millede puhul oli kaltsiumit liias ning peegeldus kõige paremini portlandiidi sisalduse varieeruvustes. Vesiklaasi ja NaOHga valmistatud kuumutatud proovid saavutasid vaatamata sarnastele mineraloogilise koostise difraktogrammide kujule madalamad survetugevuse väärtused kui vastavad kuumutamata proovid (Joonised 17 ja 18). Erinevalt koldetuha analoogist oli tsüklontuhast valmistatud kuumutatud proovid palju madalama survetugevusega kui vastavad kuumutamata, mis oli arvatavasti seotud materjalide käitumise eripäradega termotöötlusel (tsonaalne kivistumine).



Joonis 18. Tsüklontuhast valmistatud 28 päeva proovide ja algmaterjali difraktogrammide. Lisatud on proovide maksimaalsed saavutatud survetugevused. CSH – kaltsium-silikaat-hüdraat; P – portlandiit; B – beliit; Q – kvarts; An – anhüdriit; M – meliliit; C – kaltsiit; L – lubi; Pe – periklaas.

7. Kokkuvõte ja järeldused

Põlevkivi põletamise erinevates etappides tekivad varieeruvate keemiliste- ja füüsikaliste omadustega ning suurustega tuhaosakesed. Eestis tekib praeguse tempo juures umbes 5–7 miljonit tonni tuhka ja miljon tonni poolkoksi aastas, millest taaskasutatakse ainult väga väikest osa (Ots, 2004; Mõtlep, 2010), sest pole piisavalt mõistlikku kasutusala leitud. Tuha peenfraktsiooni kasutatakse näiteks tsemenditootmisel. Portlandtsemendi tootmine on aga energianõudlik protsess mille käigus vabaneb palju keskkonnale ohtlikke gaase. Hiljuti on välja arendatud uut tüüpi materjal, geopolümeer, millest valmistatud tsemendil ja betoonil on tavatsemendiga sarnaseid omadusi, samas on selle tootmine odavam ja keskkonda säästvam. Geopolümeeri tootmiseks sobivad erinevad alumosolikaatsed toormaterjalid. Antud töö hindab Eesti soojuselektrijaamades tekkivate tahkete põlevkivitootmise jäätmete potentsiaali geopolümeersete materjalide valmistamiseks, kasutades seejuures erinevaid analüütilisi meetodeid kirjeldamaks erinevate aktivaatorlahuste, aja ja temperatuuri mõju geopolümerisatsiooni protsessile.

Peamised järeldused :

- 1) Valmistatud materjali mehaanilised omadused olid oluliselt mõjutatud algmaterjali mineraloogilisest koostisest.
- 2) Aktiveeritud proovide keemilise koostise muutused võrreldes algthukadega olid seotud lisatava aktivaatori koostisega ja ei peegeldanud individuaalselt survetugevuse muutusi.
- 3) Naatrium-silikaati sisaldavate aktivaatoritega valmistatud tsüklon- ja koldetuha proovid sisaldasid C-S-H geeli, millega kaasnesid kõrged survetugevuse väärtused. Eelmainitud faas oli antud töös primaarne geopolümerisatsiooni produkt ja indikaator.
- 4) Aktiveeritud platootuha proovides ei olnud märgata C-S-H geeli teket ja survetugevuse märgatavat kasvu. C-S-H geeli puudumine antud materjalis oli seotud Ca sisaldavate reaktiivsete faaside puudumisega.
- 5) Termotöödeldud proovides esines tsonaalselt erinev tahkumisaste, mis põhjustas oodatust madalamad survetugevuse väärtused.

6) Enamasti survetugevuse väärtused ajas kasvasid, kuid mitte oluliselt. Erandiks oli ainult vesiklaasiga valmistatud tsüklontuha proov, mille survetugevuse väärtus oli 28. päeval märgatavalt kõrgem. See oli arvatavasti seotud proovide ettevalmistamise iseärasustega.

7) Geopolümeriseerumisprotsessi toimumiseks põlekivituhast valmistatud segudes oli vajalik reaktiivsete Ca sisaldavate faaside olemasolu toormaterjalis ja lahustunud räni sisaldav aktivaator.

Tänuavaldused

Suur tänu Vello Pallav'ile Eesti Maaülikooli Maaehituse osakonnast igakülgse abi eest katsekehade survetugevuse määramisel. Autor tänab ka kõiki, kes osalesid materjalide kogumises.

Kasutatud kirjandus

- Arro, H., Prikk, A. & Pihu, T. 2003. Reducing the environmental impact of baltic power plant ash fields. *Oil Shale*, (20)3, 375 - 382.
- Bumrongjaroen, W. & Livingston, R.A. 2009. A Figure of Merit for Fly Ash Replacement of Portland Cement. 3rd World of Coal Ash Conference Proceedings.
- Davidovits, J. 2011. *Geopolymer Chemistry and Applications*, 3rd Edition. Institut Géopolymère, France, 283 - 351.
- Duxson, P., Fernandez-Jimenez, A., Provis, J.L., Lukey, G.C., Palomo, A. & van Deventer, J.S.J. 2006. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*, 42(9), 2917 - 2933.
- Guo, X., Shi, H. & Dick, W.A. 2009. Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer. *Cement & Concrete Composites*, 32(2), 142 - 147.
- Kojima, Y., Numazawa, M. & Umegaki, T. 2012. Fluorescent properties of a blue-to green-emitting Ce³⁺, Tb³⁺ codoped amorphous calcium silicate phosphors. *Journal of Luminescence*, 132, 2992 - 2996.
- Li, Q., Hu, X., Li, B., Li, F., Li, P., Shen, L. & Zhai, J. 2012. Synthesis of geopolymer composites from blends of CFBC fly and bottom ashes. *Fuel*, 97, 366 - 372.
- Mõtlep, R. 2010. Composition and diagenesis of oil shale industrial solid wastes. Doktoritöö. Tartu Ülikool.
- Ots, A. 2004. Põlevkivi põletustehnika. Tallinna Raamatutrükikoda, Tallinn, 1 - 768.
- Pimraksa, K. & Chindapasirt, P. 2008. Lightweight bricks made of diatomaceous earth, lime and gypsum. *Ceramics International*, 35, 471 - 478.
- Roy, A., Schilling, P.J. & Eaton, H.C. 1996. Alkali Activated Class C Fly Ash Cement – Patent 5565028.

Xu, H., Lukey, G.C. & van Deventer, J.S.J. 2004. The Activation of Class C-, Class F-Fly Ash and Blast Furnace Slag Using Geopolymerisation. Proceedings of 8th CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and natural Pozzolans in Concrete, 221, 797 - 820.

Interneti allikad:

American Society for Testing and Materials (ASTM). 2012. [<http://www.astm.org/>]
07.05.2013

Laas, T. 2011. Eksperimentaalfüüsika konspekt.
[http://www.tlu.ee/~tony/oppetoo/eksperimentaalfyysika/Eksperimentaalfyysika_loeng.pdf]
16.05.2013

Summary

The potential use of oil shale ash from Estonian thermal power plants in production of geopolymeric materials.

Morten Jõgi

For decades, Estonian power plants have used kukersite, which is the local type of oil shale. The residues from the combustion of oil shale, ash and semi-coke, have a huge effect on the environment. Less than 5% of the ash produced in oil shale combustion from Estonian and Baltic power plants is taken into secondary use due to the lack of suitable alternative applications. The main secondary uses for oil shale ash are as an additive to portland cement and also in agricultural liming of acid soils.

The production of portland cement accounts for large amounts of greenhouse gases emitted in the atmosphere. It also requires vast quantities of natural resources. Producing a ton of portland cement emits approximately one ton of CO₂. So far scientists have tried to replace the use of portland cement with other aluminosilicate materials. Recently, a new type of material, called geopolymere, has been developed. It has been found that mortar and concrete produced from geopolymeres may achieve similar properties to materials produced from portland cement while reducing the CO₂ emissions up to 80% and energy consumption for up to 60%.

Depending on the raw materials and activation conditions, geopolymeres may exhibit different properties necessary in variable applications such as high compressive strength, acid resistancy, fire resistancy, low thermal conductivity etc. So far different aluminosilicate materials have been used in the production of geopolymeres. The aim of the current thesis is to evaluate the potential use of different oil shale combustion solid wastes as a raw material for geopolymer production.

The main conclusions of the thesis were the following:

1) The mechanical properties of the samples are considerably affected by differences in the mineralogical composition of the raw materials.

- 2) The changes in the chemical compositions of the samples compared to the compositions of the raw materials are associated with the added activators and in itself do not reflect the changes in the compressive strength values.
- 3) Cyclon and bottom ash samples which were activated by solutions containing sodium-silicate contained C-S-H gel which also related to high values of compressive strength. C-S-H gel was deduced to be the primary indicator phase of geopolymerization.
- 4) In alcali-activated plateau ash sample C-S-H gel was not formed and significant increase in compressive strengths were not achieved. The absence of C-S-H gel is related to the lack of Ca-containing reactive phases in the source material
- 5) Lower than expected compressive strength values of thermally treated samples were likely caused by zonally unequal degrees of solidification.
- 6) The values of compressive strength mostly increased in time but not considerably. The only exception was the cyclone ash sample activated using commercial sodium-silicate solution which on the 28th day had a significantly higher value of compressive strength than on the 7th. The causes are likely related to variational features of sample preparation.
- 7) In oil shale ash based materials, the presence of reactive Ca-containing phases in raw material and addition of soluble silica are needed for the occurrence of geopolymerization processes.

Morten Jøgi

20.05.2013

Lisa

Tabel 2. Alguhkade ja aktiveeritud materjalide keemilised koostised (Wt%).

Proov	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Ca/Si
Platootuhk	0,02	1,82	3,36	14,11	1,51	1,44	25,43	2,77	1,80
P + H ₂ O 7	0,08	2,26	3,22	13,12	1,03	1,81	24,50	2,50	1,87
P + H ₂ O 28	0,09	2,29	3,21	12,99	1,09	1,78	23,84	2,52	1,84
P + NaOH 7	3,82	1,76	2,96	12,18	0,81	1,58	22,06	2,39	1,81
P + NaOH 28	4,27	1,81	2,88	11,70	0,86	1,58	20,88	2,26	1,79
P + VK 7	3,89	1,41	2,13	20,50	0,62	1,29	17,78	1,91	0,87
P + VK 28	4,40	1,42	2,09	19,92	0,76	1,24	16,97	1,83	0,85
P + VK + NaOH 7	4,31	1,58	2,42	17,43	0,86	1,43	19,35	2,10	1,11
P + VK + NaOH 28	5,07	1,55	2,30	16,30	1,07	1,36	18,18	1,94	1,12
P + VK + NaOH + temp 7	13,53	0,87	1,47	9,48	5,11	1,36	12,36	1,38	1,30
P + VK + NaOH + temp 28	8,91	1,26	1,95	13,81	2,61	1,25	15,67	1,73	1,13
Koldetuhk		3,92	1,48	6,73	3,06	1,12	50,11	2,90	7,44
K + H ₂ O 7	0,04	3,51	1,36	6,09	3,24	1,07	47,33	2,63	7,78
K + H ₂ O 28	0,07	3,59	1,47	6,52	3,38	1,31	46,27	2,67	7,10
K + NaOH 7	4,46	3,08	1,43	6,39	2,57	1,09	41,57	2,31	6,51
K + NaOH 28	4,49	2,89	1,45	6,67	2,68	1,09	40,61	2,32	6,08
K + VK 7	4,22	2,57	1,36	15,89	0,47	0,83	26,49	2,04	1,67
K + VK 28	4,57	2,47	1,32	15,18	0,48	0,81	24,77	1,89	1,63
K + VK + NaOH 7	10,11	1,01	0,87	9,50	2,21	0,86	23,29	1,59	2,45
K + VK + NaOH 28	9,46	1,10	0,87	9,27	2,21	0,78	22,15	1,53	2,39
K + VK + NaOH + temp 7	7,68	1,55	1,10	9,98	1,09	0,93	24,62	1,73	2,47
K + VK + NaOH + temp 28	8,11	1,72	1,09	9,65	1,43	0,96	24,28	1,75	2,52
Tsüklontuhk		2,32	1,61	7,43	3,50	1,10	53,20	2,81	7,16
T + H ₂ O 7	0,09	2,33	1,53	7,06	3,61	1,16	48,64	2,72	6,89
T + H ₂ O 28	0,04	2,46	1,63	7,08	3,42	1,13	47,21	2,59	6,67
T + NaOH 7	4,87	2,18	1,52	6,97	2,15	0,98	42,21	2,27	6,05
T + NaOH 28	4,42	2,38	1,62	7,33	2,21	0,96	41,37	2,28	5,64
T + VK 7	4,70	2,00	1,35	16,14	0,48	0,73	26,99	1,91	1,67
T + VK 28	7,65	1,07	1,00	11,85	1,49	0,69	19,98	1,38	1,69
T + VK + NaOH 7	12,25	0,74	0,88	9,72	3,49	0,75	23,68	1,66	2,44
T + VK + NaOH 28	8,59	0,90	0,99	9,81	1,83	0,79	23,60	1,61	2,41
T + VK + NaOH + temp 7	5,98	1,39	1,19	9,86	0,83	0,81	24,97	1,74	2,53
T + VK + NaOH + temp 28	6,48	1,44	1,22	10,63	0,87	0,82	25,84	1,82	2,43

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputööüldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Morten Jõgi _____
(*autori nimi*)

(sünnikuupäev:
08.09.1991 _____)

1. Annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

**GEOPOLÜMEERIDE VALMISTAMISE VÕIMALIKKUS EESTI
SOOJUSELEKTRIAAMADE PÕLEVKIVITUHAST,**
(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendajad on Martin Liira ja Päärn Paiste
(*juhendaja nimi*)

- 1.1.Reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 20 mai 2013